

RU/113 04/1932

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 14 893.0

REC'D 05 MAY 2004

WIPO PCT

Anmeldetag:

01. April 2003

Anmelder/Inhaber:

Cristallo Holding Inc., Edmonton, Alberta/CA

Bezeichnung:

Verfahren zur Oberflächenaktivierung und/oder
Oberflächendevulkanisation von schwefelver-
netzten Gummipartikeln

IPC:

C 12 P, C 12 S, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. April 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Agurks

Anmelder: CRISTALLO HOLDINGS INC., # 206, 10458
10458 Mayfield Road, Edmonton, Alberta T5P4P4
Kanada

Bezeichnung: Verfahren zur Oberflächenaktivierung und/oder
Oberflächendevulkanisation von schwefelvernetzten
Gummipartikeln

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenaktivierung und/oder
Oberflächendevulkanisation von schwefelvernetzten Gummipartikeln.

5

Aus DE 4425049 C1, DE 19607281 A1, US 5,506,283 sind unterschiedliche
Verfahren zur Aktivierung von zerkleinertem Altgummi bzw. Abfallgummi
bekannt. Diese Verfahren basieren entweder auf physikalischen oder auf
chemischen Wirkprinzipien bzw. auf einer Kombination beider Wirkprinzi-
10 pien.

Ferner sind aus DE 4042009 C2, EP 0493732 B1, US 5,597,851 und DE
19728036 A1 Verfahren zur mikrobiellen bzw. enzymatischen Aktivierung
von Gummimehlen und Gummigranulaten bekannt.

15

In den Dokumenten DE 4042009 C2 und EP 0493732 B1 wird ein Verfahren
beschrieben, das auf einer mikrobiellen Oxidation des polysulfidisch gebun-
denen Schwefels in Gummivulkanisaten beruht. Die Oxidation des polysulfi-
dischen Schwefels an der Oberfläche der Gummipartikel erfolgt mit Hilfe
20 von chemolithotrophen Mikroorganismen in einer Bakteriensuspension bei
definierter Sauerstoffzufuhr. Die Bakterien gehören zur Gattung Thiobacil-
lus. Die Oxidation des Schwefels erfolgt in der Regel bis zum Sulfat. Das
Zielprodukt des Verfahrens ist ein replastiziertes schwefelarmes Gummima-
terial mit guter Vulkanisationseignung.

25

Ein ähnliches Verfahren wird in US 5,597,851 beschrieben. Die Besonderheit
dieses Verfahrens besteht einerseits darin, dass als schwefeloxidierender
Mikroorganismus primär der thermophile fakultativ chemolithotrophe Sul-

folobus acidocaldarius eingesetzt wird und zum anderen die Behandlung der Gummipartikel lediglich mit dem Enzymsystem dieses Mikroorganismus erfolgt. Die Gummipartikel selbst kontaktieren nicht unmittelbar mit den Mikroorganismen.

5

In DE 19728036 A1 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem durch biotechnologische Behandlung von vulkanisierten Gummipartikeln durch definierte Reaktionszeiten/Oxidationsdauern bestimmte reaktive funktionelle Gruppen in Form von Hydroxylgruppen, Epoxygruppen und Carboxylgruppen an der Partikeloberfläche erzeugt werden. Dadurch wird es möglich, das aktivierte Gummimehl bzw. Gummigranulat mit unterschiedlichen Kunststoffen, Bitumen und anderen Polymeren zu vernetzen. Für die mikrobielle Oxidation werden gleichfalls Bakterien der Gattung Thiobacillus eingesetzt.

15 Die bisher bekannten Verfahren zur mikrobiellen Aktivierung von Gummimehlen bzw. Gummigranulaten durch Schwefeloxidation weisen folgende gravierenden Nachteile auf:

- 20 1. Diese Aktivierungsverfahren basieren auf Oxidationsprozessen. Neben der gewünschten Oxidation des polysulfidischen Schwefels erfolgt zwangsläufig eine unerwünschte simultane Oxidation der Polymerketten (Anlagerung von Radikalen). Die noch bindungsaktiven Stellen der Partikeloberfläche werden praktisch beseitigt. Der Grad der Schädigung hängt u.a. ab vom Gummityp (Anzahl der Doppelbindungen), der Reaktionstemperatur, der Reaktionsdauer und der Konzentration des gelösten Sauerstoffs in der Suspension.
- 30 2. Die Schädigung der Polymerketten bewirkt u.a. eine unerwünschte Freisetzung von bestimmten Gummiinhaltsstoffen (Weichmacher, Ruß, Zinkoxid, usw.).
- 35 3. Um Fremdinfectionen zu vermeiden, müssen die Prozesse bei sehr niedrigen pH-Werten (1. bis 3) betrieben werden, was zusätzliche Anforderungen an die Werkstoffe der Bioreaktoren und an die Abwasserbehandlung bedingt.

Diese Nachteile können durch anaerobe Verfahren vermieden werden. Aus Bredberg (K. Bredberg, J. Perssom, M. Christiansson, B. Stenberg, O. Holst: "Anaerobic desulfurization of ground rubber with the thermophilic archaeon *Pyrococcus furiosus* - a new method for rubber recycling" in der Zeitschrift Appl. Microbiol. Biotechnol. (2001) 55, Seiten 43-48) ist ein derartiges Verfahren unter Verwendung des schwefelreduzierenden, anaeroben, extrem thermophilen Archaeons *Pyrococcus furiosus* bekannt. Bei diesem Verfahren bestehen allerdings - insbesondere aufgrund der extrem thermophilen Eigenschaft des Archaeons - folgende Nachteile:

1. Die Behandlung des Gummimehles über einen längeren Zeitraum bei einem Temperaturniveau von 90 - 100° C führt zu einer Schädigung der Polymerketten der Elastomere und damit zu einer Verschlechterung der signifikanten werkstofftechnischen Parameter (Zugfestigkeit, Reißdehnung, Abrieb, usw.).
2. Durch die hohe Temperaturbelastung des Gummimehls werden verstärkt Gummiinhaltsstoffe freigesetzt (Weichmacher, Ruß, Zinkoxid, chemische Schutzstoffe, usw.), die toxisch auf die Mikroorganismen wirken und damit den Prozess der Entschwefelung hemmen bzw. zum Prozessabbruch führen.
3. Die Prozessführung bei einem derart hohen Temperaturniveau ist im Hinblick auf großtechnische Realisierungen unwirtschaftlich und ökologisch bedenklich (Freisetzung von toxischen Stoffen in das Prozessabwasser).

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Oberflächenaktivierung und/oder Oberflächendevulkanisation von schwefelvernetzten Gummipartikeln anzugeben, das im Wesentlichen bei Temperaturen unterhalb von 90 °C abläuft und die oben angeführten Nachteile mikrobieller Oxidationsverfahren vermeidet.

Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung gelöst durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Vorteilhafte Weiterbildungen und Ausgestaltungen sind in den von Anspruch 1 abhängigen Ansprüchen angegeben.

Die Erfindung beruht auf der Überlegung, ein Verfahren zur Oberflächenaktivierung und/oder Oberflächendevulkanisation von schwefelvernetzten Gummipartikeln anzugeben, bei dem die Gummipartikel zum Aufbrechen der Schwefelbrücken und zur Reduktion des Schwefels biotechnologisch in einem Medium mit mesophilen anaeroben und/oder mesophilen fakultativ anaeroben und/oder mesophilen mikroaerophilen Bakterien behandelt werden. Unter fakultativ anaeroben Bakterien sind dabei Bakterien zu verstehen, die sowohl mit als auch ohne Sauerstoff auskommen.

Der wesentliche Unterschied zu dem in Bredberg beschriebenen Verfahren liegt in dem Einsatz mesophiler Mikroorganismen. Die optimalen Lebensbedingungen mesophiler Bakterien liegen bei 20 bis 45 °C. Somit funktioniert das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen deutlich unterhalb von 90 °C. Dadurch werden die oben beschriebenen Nachteile einer Behandlung mit extrem thermophilen Mikroorganismen beseitigen bzw. zumindest stark reduziert. Da es sich bei den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Bakterien ferner um anaerobe und/oder fakultativ anaerobe und/oder mikroaerophile Bakterien handelt, funktioniert das Verfahren unter Ausschluss von Sauerstoff bzw. bei sehr geringen Sauerstoffkonzentrationen. Dadurch werden die oben beschriebenen Nachteile der mikrobiellen Oxidationsverfahren vermieden.

Das Wirkprinzip dieser Behandlung der Gummipartikel nach dem erfindungsgemäßen Verfahren besteht darin, dass Mikroorganismen die Schwefelbrücken des vulkanisierten Gummis an der Partikeloberfläche aufbrechen und den Schwefel teilweise oder vollständig reduzieren, ohne dabei die Polymerketten der Elastomere zu schädigen. Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden aktivierte Gummipartikel erzeugen, die im Vergleich zu nicht aktivierten Gummipartikeln über ein hohes Vulkanisationsvermögen verfügen. Dadurch wird es möglich, unter Verwendung derartig aktivierter Gummipartikel, insbesondere in Form von Gummimehlen und Gummigranulaten, Produkte hoher Qualität zu erzeugen.

Die Behandlung der Gummipartikel bei dem Verfahren gemäß der Erfindung kann mikrobiell oder enzymatisch sein.

Zweckmäßigerweise enthält das Medium zur Behandlung der Gummipartikel Wasser, Nährstoffe, Kohlenstoffquelle und Bakterien oder besteht daraus und ist damit eine Suspension. Ein vorteilhafte Weiterbildung sieht vor, dass die Konzentration des Gummipartikelmaterials im Medium im Wesentlichen
5 unter 35 Massenprozent gehalten wird. Ferner kann vorgesehen sein, dass das Medium zum Abbau von Temperatur- und/oder Konzentrationsgradienten durchmischt wird.

Eine weitere zweckmäßige Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht
10 vor, dass die Behandlung unter anaeroben oder mikroaerophilen Bedingungen erfolgt. Ferner kann vorgesehen sein, dass die Behandlung im Wesentlichen bei Temperaturen unterhalb von 90 °C, insbesondere unterhalb von 50 °C, vorzugsweise innerhalb eines für mesophile Bakterien optimalen Temperaturbereichs, der bei etwa 20 bis 45 °C liegt, erfolgt. Dadurch wird
15 die Behandlung der Gummipartikel insgesamt unter Bedingungen vorgenommen, die optimal an die Lebensbedingungen der mesophilen anaeroben und/oder mesophilen fakultativ anaeroben und/oder mesophilen mikroaerophilen Bakterien angepasst sind. Ferner lassen sich dadurch weitestgehend die eingangs angesprochenen Nachteile der bekannten Verfahren verhindern.

20 Zweckmäßig ist darüber hinaus, wenn es sich bei den in dem Medium eingesetzten Bakterien um zur Schwefelatmung, d.h. Schwefelreduktion, befähigte Bakterien handelt.

25 In Untersuchungen wurde festgestellt, dass nach einer entsprechenden Adaptationsphase unterschiedliche anaerobe oder fakultativ anaerobe oder mikroaerophile mesophile Bakterien in der Lage sind, die Schwefelbrücken im vulkanisierten Gummi zu brechen und den Schwefel zu reduzieren. Positive Resultate wurden u.a. erzielt mit den Bakterien *Desulfuromonas thiophila*,
30 *Desulfuromonas palmitatis*, *Sulfurospirillum deleyianum* und *Desulfuromonas acetoxidans*. Vorteilhafterweise sind daher in dem Medium Bakterien eingesetzt, die im Wesentlichen einem oder mehreren dieser Bakterienstämme angehören. Ferner kann es sich bei den in dem Medium eingesetzten Bakterien um Mischpopulationen handeln.

Eine Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, dass es sich bei den zu behandelten Gummipartikeln im Wesentlichen um ein Gummipulver und/oder ein Gummimehl und/oder ein Gummigranulat handelt. Unter Gummipulver und Gummigranulat ist dabei ein Material mit einem Partikeldurchmesser von weniger als 1 mm zu verstehen, unter Gummigranulat ein Material mit einem Partikeldurchmesser zwischen ca. 1 mm und 5 mm.

Zweckmäßigerweise ist gemäß einer Weiterbildung vorgesehen, dass die zu behandelten Gummipartikeln im Wesentlichen Gummipartikel aus schwefelvernetzten Gummitypen oder aus Verbundwerkstoffen auf Grundlage von schwefelvernetzten Gummitypen sind. Das erfindungsgemäße Verfahren ist grundsätzlich für die Oberflächenaktivierung und/oder Oberflächendevulkanisation aller schwefelvernetzten Gummitypen, z.B. SBR (Styrol/Butadien-Elastomer), NR (Naturgummi), NBR (Acrylnitril/Butadien-Elastomer, Nitrilgummi) und EPDM (Ethylen/Propylen/Dien-Elastomer), geeignet.

Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung sind die Gummipartikel aus Altgummi (z.B. Altreifen, technische Gummierzeugnisse wie Dichtungen, Profile, Gummiformteile, Förderbänder) und/oder Abfallgummi (Produktionsabfälle der gummierzeugenden und gummiverarbeitenden Industrie) entstanden. Auf diese Weise dient das erfindungsgemäße Verfahren zur Aufbereitung von Alt- und/oder Abfallgummi.

Eine weitere Ausführungsform sieht vor, dass die zu behandelnden Gummipartikel in einem Zerkleinerungsverfahren hergestellt sind, insbesondere einem Schälverfahren und/oder einer Warmvermahlung und/oder einer Kaltvermahlung und/oder einer kryogenen Mahlung und/oder einer Nassvermahlung. Besonders vorteilhaft ist dabei, wenn bei dem Zerkleinerungsverfahren zur Herstellung der Gummipartikel die Temperatur der Gummipartikel so niedrig bleibt, insbesondere im Wesentlichen kleiner als 90 °C, dass eine thermooxidative Degradation der Gummipartikel weitestgehend vermieden wird.

Eine besonders vorteilhafte Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, dass die Oberflächenaktivierung und/oder Oberflächendevulkanisation im Wesentlichen auf die Gummipartikeloberfläche und/oder

oberflächennahe Schichten beschränkt ist, um die werkstofflichen Eigenschaften der Hauptmasse des Gummipartikelmaterials nicht zu verändern. Die oberflächennahen Schicht sollte dabei höchstens 300 nm dick sein. Dies bedeutet, dass die Wirkung der mesophilen Entschwefelung
5 bewusst auf die Partikeloberfläche und/oder oberflächennahen Schichten beschränkt wird.

Zweckmäßigerweise erfolgt die Behandlung der Gummipartikel in einem Bioreaktor. Ein Bioreaktor ist ein Apparat zur reproduzierbaren und kontrollierten Durchführung von Stoffumwandlungen mit Mikroorganismen.
10 Ferner kann vorgesehen sein, dass die Zugabe der zu behandelnden Gummipartikel in den Bioreaktor und/oder die Entnahme der behandelten Gummipartikel aus dem Bioreaktor kontinuierlich oder quasikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgt. Alternativ oder additiv kann ferner vorgesehen sein, dass der Bioreaktor so betrieben wird, dass bei der Entnahme der behandelten
15 Gummipartikel aus dem Bioreaktor keine oder nur geringe Mengen des Bakterien enthaltenden Mediums zur Behandlung der Gummipartikel mit ausgetragen werden und/oder mit Luftsauerstoff in Berührung kommen. Dies kann erreicht werden durch Sedimentation und anschließende Ausschleusung des Gummipartikelmaterials unter anaeroben Bedingungen.

20 Zweckmäßigerweise werden bei dem Verfahren die in den Gummipartikeln enthaltenen Schwefelbrücken durch die Behandlung wenigstens teilweise aufgebrochen und der Schwefel in ein oder mehrere gasförmige Reaktionsprodukte übergeführt. Eines der gasförmigen Reaktionsprodukte kann
25 Schwefelwasserstoff sein. Eine besonders vorteilhafte Weiterentwicklung sieht vor, dass der bei der Behandlung der Gummipartikel gebildete Schwefelwasserstoff kontinuierlich oder quasikontinuierlich aus der Gasphase ausgeschleust wird. Dadurch lässt sich eine Hemmungen und/oder Vergiftungen der Bakterien vermeiden.

30 Eine vorteilhafte Weiterbildung des Verfahrens gemäß der Erfindung sieht vor, dass die behandelten Gummipartikel nach der Behandlung insbesondere zur Verringerung einer Salzlast mit Wasser gewaschen und anschließend schonend getrocknet werden, insbesondere im Wesentlichen bei Temperaturen
35 unter 90° C.

Eine weitere Ausgestaltung sieht vor, dass durch die Behandlung oberflächenaktivierte Gummipartikel, insbesondere Gummimehle, erzeugt werden, die zur Herstellung von Gummiprodukten verwendet werden. Dabei können diese neuen Gummiprodukte entweder im Wesentlichen nur aus behandelten, oberflächenaktivierten Gummipartikeln oder aus den oberflächenaktivierten Gummipartikeln und zugemischtem Frischgummi, insbesondere durch chemische Vernetzung, hergestellt werden.

Ferner kann vorgesehen sein, dass durch die Behandlung oberflächenaktivierte Gummipartikel, insbesondere Gummimehle, erzeugt werden, die zur Herstellung von Elastomerlegierungen, insbesondere durch Phasenkopplung mit Kunststoffen, vorzugsweise Polypropylen (PP) und/oder Polyurethan (PU), verwendet werden.

Neben der Verbesserung der werkstofflichen Eigenschaften der auf diese Weise hergestellten Gummiprodukte bewirkt die Verwendung derart oberflächenaktivierter Gummipartikel auch eine Reduktion der spezifischen Produktkosten.

Beispielsweise führt die Zumischung eines nach dem Verfahren gemäß der Erfindung aktivierten Altgummimehls zu Frischkautschuk im Vergleich zur Zumischung von unbehandelten Mehlen zu einer signifikanten Verbesserung der werkstofftechnischen Parameter des sich ergebenden Produkts, insbesondere des Spannungs-Dehnungsverhaltens, des Weiterreißwiderstandes und der Rückprallelastizität. Ferner lässt sich feststellen, dass durch Compoundieren von derart aktivierten Altreifenmehlen und EPDM-Mehlen mit Thermoplasten - insbesondere mit Polypropylenen - Werkstoffe entstehen, deren mechanisch-physikalischen Eigenschaften denen von thermoplastischen Elastomeren nahe kommen. Insbesondere ist eine Verbesserung der Elastizität im Vergleich zum Einsatz von vergleichbaren unbehandelten Altgummimehlen festzustellen. Dies deutet darauf hin, dass es zu einer intensiven Interdiffusion der Ketten der Polymerphase und der Elastomerphase und wahrscheinlich auch zu einer chemischen Vernetzung beider Phasen kommt (intensive Phasenkopplung).

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels weiter erläutert.

Ein kryogen gemahlenes EPDM-Gummimehl, mit einer Korngröße kleiner 0,4 mm, wird unter anaeroben Bedingungen mikrobiell oberflächendevulkanisiert. Bei einer Aktivierungsdauer von 8 Tagen wird ein Entschwefelungsgrad des Gummis von ca. 4 % erreicht. Das mikrobiell aktivierte Gummimehl und nicht aktiviertes Gummimehl der gleichen Ausgangsprobe werden jeweils mit EPDM-Frischgummi im Verhältnis 1 : 1 gemischt und vulkanisiert.

Die Zugfestigkeit und die Reißdehnung der jeweiligen Endprodukte sowie - zum Vergleich - von EPDM-Frischgummi sind in folgender Tabelle dargestellt:

Endprodukt vulkanisiert aus:	Zugfestigkeit in MPa	Reißdehnung in %
EPDM-Frischgummi (ohne Gummimehlzumischung)	28	595
50 % EPDM-Frischgummi + 50 % aktiviertes Gummimehl	25	555
50 % EPDM-Frischgummi + 50 % nicht aktiviertes Gummimehl	17,5	385

Der Vergleich der angegebenen Werte für die signifikanten Werkstoffparameter Zugfestigkeit und Reißdehnung zeigt eindeutig, dass eine erfindungsgemäße Behandlung von Gummipartikeln, d.h. im betrachteten Beispiel eine mikrobiell unter anaeroben Bedingungen durchgeführte Aktivierung von Gummimehl, zu einer erheblichen Verbesserung der Werkstoffeigenschaften im Vergleich zu nicht behandelten Gummipartikeln führt.

Ingesamt weisen somit die gemäß dem Verfahren nach der Erfindung behandelten, aktivierten Gummipartikel im Vergleich zu unbehandelten Gummipartikeln ein verbessertes Vulkanisationsverhalten auf und gestattet dadurch die Herstellung hochwertiger Produkte.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenaktivierung und/oder Oberflächendevulkanisation von schwefelvernetzten Gummipartikeln, bei dem die Gummipartikel zum Aufbrechen der Schwefelbrücken und zur Reduktion des Schwefels biotechnologisch in einem Medium mit mesophilen anaeroben und/oder mesophilen fakultativ anaeroben und/oder mesophilen mikroaerophilen Bakterien behandelt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Behandlung der Gummipartikel mikrobiell ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Behandlung der Gummipartikel enzymatisch ist.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Medium zur Behandlung der Gummipartikel Wasser, Nährstoffe, Kohlenstoffquelle und Bakterien enthält oder daraus besteht.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Konzentration des Gummipartikelmaterials im Medium im Wesentlichen unter 35 Massenprozent gehalten wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem zum Abbau von Temperatur- und/oder Konzentrationsgradienten das Medium durchmischt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Behandlung unter anaeroben oder mikroaerophilen Bedingungen erfolgt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Behandlung im Wesentlichen bei Temperaturen unterhalb von 90 °C, insbesondere unterhalb von 50 °C, vorzugsweise innerhalb eines für mesophile Bakterien optimalen Temperaturbereichs erfolgt.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die in dem Medium eingesetzten Bakterien zur Schwefelatmung, d.h. Schwefelreduktion, befähigte Bakterien sind.
- 5 10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem die in dem Medium eingesetzten Bakterien im Wesentlichen einem oder mehreren der folgenden Bakterienstämme angehören: *Desulfuromonas thiophila*, *Desulfuromonas palmatis*, *Sulfurospirillum deleyianum*, *Desulfuromonas acetoxidans*.
- 10 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem es sich bei den in dem Medium eingesetzten Bakterien zumindest teilweise um Mischpopulationen handelt.
- 15 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die zu behandelten Gummipartikeln im Wesentlichen ein Gummipulver und/oder ein Gummimehl und/oder ein Gummigranulat sind.
- 20 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die zu behandelten Gummipartikeln im Wesentlichen Gummipartikel aus schwefelvernetzten Gummitypen oder aus Verbundwerkstoffen auf Grundlage von schwefelvernetzten Gummitypen sind.
- 25 14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die zu behandelten Gummipartikeln im Wesentlichen Gummipartikel aus Altgummi (z.B. Altreifen, technische Gummierzeugnisse wie Dichtungen, Profile, Gummiformteile, Förderbänder) und/oder Abfallgummi (Produktionsabfälle der gummierzeugenden und gummiverarbeitenden Industrie) sind und das Verfahren damit zur Aufbereitung von Alt- und/oder Abfallgummi dient.
- 30 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die zu behandelnden Gummipartikel in einem Zerkleinerungsverfahren hergestellt sind, insbesondere einem Schälverfahren und/oder einer Warmvermahlung und/oder einer Kaltvermahlung und/oder einer kryogenen
- 35 Mahlung und/oder einer Nassvermahlung.

- 5 16. Verfahren nach Anspruch 15, bei dem bei dem Zerkleinerungsverfahren zur Herstellung der Gummipartikel die Temperatur der Gummipartikel so niedrig bleibt, insbesondere im Wesentlichen kleiner als 90 °C, dass eine thermooxidative Degradation der Gummipartikel weitestgehend vermieden wird.
- 10 17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Oberflächenaktivierung und/oder Oberflächendevulkanisation im Wesentlichen auf die Gummipartikeloberfläche und/oder oberflächennahe Schichten, insbesondere mit einer Dicken von höchstens 300 nm, beschränkt ist, um die werkstofflichen Eigenschaften der Hauptmasse des Gummipartikelmaterials nicht zu verändern.
- 15 18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Behandlung der Gummipartikel in einem Bioreaktor erfolgt.
- 20 19. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem die Zugabe der zu behandelnden Gummipartikel in den Bioreaktor und/oder die Entnahme der behandelten Gummipartikel aus dem Bioreaktor kontinuierlich erfolgt.
- 20 20. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem die Zugabe der zu behandelnden Gummipartikel in den Bioreaktor und/oder die Entnahme der behandelten Gummipartikel aus dem Bioreaktor quasikontinuierlich erfolgt.
- 25 21. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem die Zugabe der zu behandelnden Gummipartikel in den Bioreaktor und/oder die Entnahme der behandelten Gummipartikel aus dem Bioreaktor diskontinuierlich erfolgt.
- 30 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 21, bei dem der Bioreaktor so betrieben wird, dass bei der Entnahme der behandelten Gummipartikel aus dem Bioreaktor keine oder nur geringe Mengen des Bakterien enthaltenden Mediums zur Behandlung der Gummipartikel mit ausgetragen werden und/oder mit Luftsauerstoff in Berührung kommen.
- 35 23. Verfahren nach Anspruch 22, bei die Entnahme der behandelten Gummipartikel aus dem Bioreaktor durch Sedimentation des Gummipartikel-

materials und dessen anschließende Ausschleusung unter anaeroben Bedingungen erfolgt.

- 5 24. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die in den Gummipartikeln enthaltenen Schwefelbrücken durch die Behandlung wenigstens teilweise aufgebrochen und der Schwefel in ein oder mehrere gasförmige Reaktionsprodukte übergeführt wird.
- 10 25. Verfahren nach Anspruch 24, bei dem eines der gasförmigen Reaktionsprodukte Schwefelwasserstoff ist.
- 15 26. Verfahren nach Anspruch 25, bei dem zur Vermeidung von Hemmungen und/oder Vergiftungen der Bakterien der bei der Behandlung der Gummipartikel gebildete Schwefelwasserstoff kontinuierlich oder quasikontinuierlich aus der Gasphase ausgeschleust wird.
- 20 27. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die behandelten Gummipartikel nach der Behandlung insbesondere zur Verringerung einer Salzlast mit Wasser gewaschen und anschließend schonend getrocknet werden, insbesondere im Wesentlichen bei Temperaturen unter 90 °C.
- 25 28. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem durch die Behandlung oberflächenaktivierte Gummipartikel, insbesondere Gummimehle, erzeugt werden, die zur Herstellung von Gummiprodukten verwendet werden.
- 30 29. Verfahren nach Anspruch 28, bei dem die Gummiprodukte im Wesentlichen nur aus behandelten, oberflächenaktivierten Gummipartikeln hergestellt werden.
- 35 30. Verfahren nach Anspruch 28, bei dem die Gummiprodukte aus den oberflächenaktivierten Gummipartikeln und zugemischtem Frischgummi hergestellt werden.
31. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem durch die Behandlung oberflächenaktivierte Gummipartikel, insbesondere

Gummimehle, erzeugt werden, die zur Herstellung von Elastomerlegierungen, insbesondere durch Phasenkopplung mit Kunststoffen, vorzugsweise Polypropylen (PP) und/oder Polyurethan (PU), verwendet werden.

Zusammenfassung

Die Erfindung gibt ein Verfahren zur Oberflächenaktivierung und/oder
Oberflächendevulkanisation von schwefelvernetzten Gummipartikeln an, bei
5 dem die Gummipartikel zum Aufbrechen der Schwefelbrücken und zur Re-
duktion des Schwefels biotechnologisch in einem Medium mit mesophilen
anaeroben und/oder mesophilen fakultativ anaeroben und/oder mesophilen
mikroaerophilen Bakterien behandelt werden.

10 Die derart behandelten, aktivierten Gummipartikel weisen im Vergleich zu
unbehandelten Gummipartikeln ein verbessertes Vulkanisationsverhalten auf
und gestattet dadurch die Herstellung hochwertiger Produkte.